

Document 1
Partial translation

Cover page:
"Fluororesin Handbook"

Edited by
Takaomi Satokawa

Published by
Nikkan Kogyo Shinbunsha

Page 102, line 19-21:

"Although the pressure of performing varies depending on shape, size, etc., it is usually 100 - 350 kg/cm², and suitably 300 - 1000 kg/cm² for resins containing filler, and maintained for several minutes to several tens minutes."

Back cover page:
Lower part two lines:

"Fluororesin Handbook"
November 30, 1990 First edition published

ふっ素樹脂ハント"ブック

里川孝臣編

日刊工業新聞社

1.4. PTFE の成形加工

93

1.4 PTFE の成形加工

1.4.1 概 要

PTFE は前述のように実用されているものは溶融粘度が 380°C でも約 10^{11} ポアズと極めて高く、一般の熱可塑性樹脂 (成形時の溶融粘度 $10^2 \sim 10^4$) で用いられている押出、射出などの成形方法が適用できない。

このため PTFE では粉末状樹脂を常温で予備成形し、これを融点以上の $360 \sim 390^{\circ}\text{C}$ に加熱し粒子をシンター (焼結) する。これは窯業や粉末冶金で行われているのと類似の成形法で、いわゆる焼結成形法とよばれる。

PTFE の成形法としては後述するように圧縮成形法、ラム押出成形法、ペースト押出成形、ディスパージョン・エナメル加工などがある。

1.4.2 成形用原料

PTFE 成形はほとんど粉体原料を用いて行われるので、原料にはポリマー組成、分子量、分子分布、分岐、熱安定性などの高分子化学的性質とともに粉末の見掛け密度、粒子の大きさ、硬さ、形状、比表面積、粉末流動性などの物理的性質が重要である。このため成形原料は成形法に対応した多くの品種が商品化されている。

一般に圧縮成形用、ラム押出用原料を“モールディングパウダー”、ペースト押出用原料を“ファインパウダー”、含浸、塗装などに使用する懸濁液を“ディスパージョン”および“エナメル”と称している。表 II.1.19 に各成形法に対応する原料を示す。

(1) 圧縮成形用モールディングパウダー

圧縮成形用モールディングパウダーは、比較的軟らかく加圧凝集性にすぐれていることが必要である。粉末は細かいほど圧縮したときボイドがなくなりやすく、物性のすぐれた成形品が得られるが、二次的に凝集しやすく、見かけ密度が小さくなるので一般的には粒子径 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ の粉末が使用されている。

94

1. P T F E

表 II.1.19 PTFEの成形原料

種別	成形法	品 種			特 徴
		ポリフロン	テフロン	フルオン	
モール デ パイン ダグ 1	圧縮成形用	M12	7J, 7AJ	G163	フィルム, ダイアフラムおよび電気絶縁用: 微粉タイプ 一般用, 自動成形用: 造粒タイプ 耐摩耗, 耐クリープ用
		M31	820J	G307	
		各種充填 剤配合品	各種充填 剤配合品	各種充填 剤配合品	
パフ ウ ダイ ン	ラム押出用	M25	820J	G401	15~60mmφ用
		M24	914J	G201	5~15mmφ用
バフ ウ ダイ ン	ペースト押出用	F104	6J	CD1	生テープ, パイプ用
		F201	6CJ	CD076	網物チューブ, 電線被覆用
		F302	62J		
1デ ジ イ ヨ ン バ	含浸・塗装用	D1, D20	30J	AD1	一般含浸, 焼きつけ用
		各種 エナメル	各種 エナメル	各種 エナメル	非粘着塗装用

表 II.1.20 PTFE圧縮成形用パウダーの性質

品 種	一次粒子径 (平均)	見かけ密度	絶縁破壊強さ [*] (平均)	粉末流動性
ポリフロンM12	25μm	320g/l	14kV	不良
ポリフロンM15	30	380	10kV以上	"
テフロン7J	35	270	10kV以上	"
テフロン7AJ	25	470	9kV以上	"
フルオンG163	25	375	12kV	"
フルオンG140	25	400	12kV	"
ポリフロンM31	(20-50メッシュ)	700	8kV	優秀
テフロン820J	(20-50メッシュ)	700	6kV	"
フルオン307	690	750	5kV	"

* フリーベークのブロックから切削した0.1mm厚のテープについて測定した平均値

比較的小型の圧縮成形, 自動圧縮成形, アイソスタチック成形の分野では二次的に造粒を行ったポリフロンM31のような流動性の良い, 見かけ密度の大きい原料が使用される。おもな圧縮成形用原料の性質を表 II.1.20 に, 顕微鏡写真を図 II.1.52 に示す。

PTFE を機械関連用途へ応用するため, 各種充填剤を配合して耐摩耗性や圧

1.4 PTFE の成形加工

99

表II.1.25 PTFEディスパージョンおよびエナメル

品 種		形 態	固形分含量	比 重	粘度(25°C)	pH
ジデ ヨイ ンス バ ー	ポリフロンD1	水性懸濁液	60%wt	1.5	約25cp	約10
	ポリフロンD2	水性懸濁液	60	1.5	約25	約10
	テフロン30J	水性懸濁液	60	1.5	15	9.5
	フルオンAD1	水性懸濁液	60	1.5	約20	9~10
エ ナ メ ル	プライマー各種	水性エナメル	30~34	1.2	約150	6~8
	クリアーエナメル	水性エナメル	36~42	1.3	約200	9
	色エナメル各種	水性エナメル	38~41	1.3	約200	9

表II.1.26 低分子量PTFEの品番と用途

商品名、品番	特 徴/用 途	製造メーカー
ルブロン L-2 L-5 LD-1 LD-100 LA	粒径約16 μ m(一次粒径0.3 μ m)/塗料 粒径約10 μ m/プラスチック 微粒子の有機分散液/潤滑剤 微粒子の有機分散液/塗装 微粒子のエアゾール	ダイキン工業
TLP-10 TLP-10F-1	粒径max 24 μ m/プラスチック、ゴム 粒径max 16 μ m/プラスチック、グリース	三井デュボン フロロケミカル
フルオンL-169 L-170 L-171	粒径 5 μ m/プラスチック 粒径 4 μ m(一次粒径0.1 μ m)/塗料 粒径 3~4 μ m/インキ	旭ICI フロロポリマー

(5) 低分子量PTFE

低分子量PTFE(通称PTFEワックス)は、重合法、放射線分解法、熱分解法などによって製造される分子量数千~数十万のPTFEで、後述のように他のプラスチックやオイル、インク、塗料などに添加して主として低摩擦性を付与するために使用される。表II.1.26に市販の低分子量PTFEの品種を示す。

1.4.3 圧縮成形

圧縮成形はPTFEの成形法として最も一般的な方法であり、シート、ブロックあるいは簡単な型物はこの方法で成形される。

PTFE成形品の物性は原料の分子量と成形品の結晶度と成形品中に残存するボイドの3つの要素に支配される。分子量があまり低いと成形品にクラックが入って成形不能となるので市販の原料ではおよそ500万~600万以上の数平均分

予量を持つ。分子量が高いほど機械的性質もすぐれたものになるが、成形可能な範囲ではその影響は小さく、むしろ成形条件によって左右される結晶度、ボイドの影響のほうが重要である。

結晶度は焼結の条件、ことに冷却速度に大きく依存し、融点 327°C 付近の冷却速度が速いほど成形品の結晶度は小さくなる。成形品の結晶度は大きければ剛性を増し、小さければ靱性、透明性が出てくるため、それぞれの特徴を持つが、ボイドはこれが残存することによってすべての特性が悪くなるため、特に多孔質の成形品を作るとき以外はボイドのないことが望ましい。

ボイドの量は粉末の粒度が小さいほど、また予備成形圧力が大きいほど少なくなり、したがって成形品の物性には、予備成形圧力が重要な関係を持つ。圧縮成形ではこれらの要因がほぼ独立に選択でき、しかも十分な成形圧力を加えることができるため、広い範囲で成形品特性の選択が可能な成形法であり、最も物性のよい成形品が得られる。圧縮成形は大別するとフリーベッキング法とホットモールドイング法に分かれる。

(1) フリーベッキング法

所望の形状もしくはそれに近い金型中に原料粉末を均一に充填し、常温でプレスにはさんで 100~1,000 kg/cm² で圧縮する（予備成形またはプレフォーミング）。できた比較的もろい予備成形品（プレフォーム）を炉に入れ、普通は一定の速さで焼結温度 360~380°C まで上昇させ、その温度で焼結が全体に均一に完了するまで保持し（焼成）、そのまま炉の温度を一定の速さで室温まで降して（冷却）成形を完了する。この方法は焼成中に被焼成物に対して全く拘束力が働かないのでフリーベッキングとよばれる。

(a) 予備成形

この方法で一番重要なのは予備成形の条件である。前記のとおり成形品の物性に最も敏感に影響するボイド量をコントロールするのは予備成形しかない。金型は成形の圧力に耐えるものならどんな材質でもよいが普通は硬質クロムメッキ鋼か、みがきステンレス鋼を用いる。金型の“さび”は製品を汚し、その性質を劣化させることもあるので常に清浄に保つ必要がある。雄、雌型のすき間は通常直径の 1,000 分の 1 程度である。

1.4 PTFE の成形加工

101

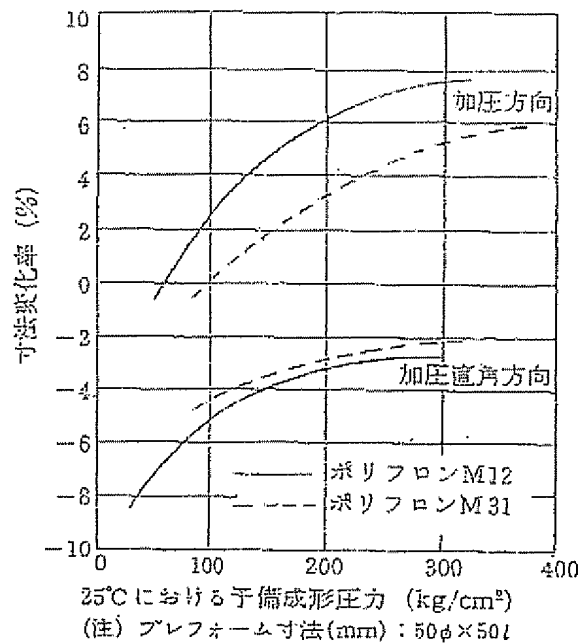


図 II.1.53 ポリフロン の予備成形圧力と寸法変化率

予備成形品は金型の寸法どおりにできるが、これを焼成したときの寸法変化を考慮に入れて金型寸法を決めなければならない。焼成による寸法変化は普通、圧力をかけた方向には膨張し、直角方向には収縮するが、粉末の種類や成形条件によってその度合いは異なる (図 II.1.53)。

一般モーディングパウダーの見かけ密度はだいたい 0.3~0.6 (g/ml) であ

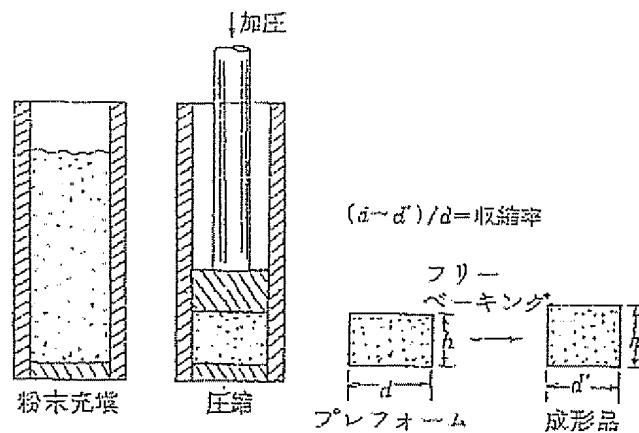


図 II.1.54 PTFE の圧縮成形

るが、これを予備成形によって真比重に近い 2.2 程度まで圧縮するのであるから金型は仕上り寸法の 4 倍以上の高さを必要とする (図 II.1.54)。これがポリフロン M 31 やテフロン 820 J では見かけ密度が大きいので金型は小さくてすみ、同一の金型でより高い成形品を作ることができる。

原料を金型に充填するときは、輸送や貯蔵中にできる大きな塊りをできるだけ細かくほぐして粒度を揃える必要がある。粒度が不揃いであったり塊りがあったりすると、圧力のかかり方が不均一になって、焼成中に割れたり歪んだりする。加圧中には加圧に対して直角方向への樹脂の移動がほとんどないため、始めから金型の全面積にわたってできるかぎり均一に充填し、よく表面をならす必要がある。

この場合はクリーンルームのような清潔な環境で取り扱わないと、静電気のために空気中の微細な埃を吸着し、焼成した場合成形品に褐色または黒色の“しみ”を残すので注意を要する。

雄型 (プランジャ) をはめたら、粉末間の空気を除くようになるべく徐々に加圧を行う。特に加圧方向の肉厚の厚いものでは、この加圧を急ぐと空気が抜けきらないでクラックの原因になったり、ボイドが残って成形品の特性を悪くする。普通プランジャの降下速度は始めは 30~50 mm/min、加圧の終わりには数 mm/min 以下が適当で大きなものほど遅くする。

予備成形圧力は品物の形状、寸法などで異なるが、通常 100~350 kg/cm²、充填剤配合原料では 300~1,000 kg/cm² が適当で、その圧力で数分~数十分間保持する。これはボイドを完全になくするために必要であり、例えば加圧方向の寸法が 600 mm くらいの大きなブロックになると所定圧力に達してから、その圧力を保持中にも約 15 分間くらいはプランジャヘッドの微小降下が続くため、圧力保持時間として 20~30 分とる必要がある。成形圧力は原料によって異なり、細かい粉末ほど低い圧力でボイドがなくなることは、予備成形圧力とプレフォーム比重との関係からもわかる (図 II.1.55)。

通常のモールドイングパウダーでは 300 kgf/cm² の前後の成形圧力でプレフォーム密度は PTFE の真比重 2.17 と同レベルとなるが、これを予備成形圧力の目安とする。ただし予備成形品の内部は均一な密度ではなく図 II.1.56 に示すよう

著者紹介

星川 孝臣 (ととかわ たかおみ) 工学博士

大正15年 長崎県に生まれる
昭和25年 京都大学工学部燃料化学科卒業
昭和26年 ダイキン工業株式会社入社
昭和27年 ふっ素樹脂の製造研究に従事
昭和35年 ふっ素樹脂の営業および開発に従事
昭和41年 ふっ素樹脂応用研究に従事
昭和45年 新しい含ふっ素高分子の重合および成膜の研究に従事
昭和49年 機能性含ふっ素高分子の研究および調査に従事
昭和58年 ダイキン工業(株)退社
現 在 (有)新材料研究所代表取締役

著書 「機能性含ふっ素高分子」 日刊工業新聞社
「ふっ素樹脂」(共著) 日刊工業新聞社
「オリゴマー」(共著) 培誠社

ふっ素樹脂ハンドブック

NDC 575 4

1990年11月30日 初版1刷発行

著 者 星 川 孝 臣

発行者 藤 吉 敏 生

発行所 日刊工業新聞社

東京都千代田区九段北一丁目8番10号

(郵便番号102)

電 話 京 京 (222) 7 1 1 1

振替口座 京 京 9-186076

製 作 日刊工業出版プロダクション

(定価はケースに) 印刷所 新日本印刷株式会社

(表示してあります) 製本所 小高製本工業株式会社

添丁・脱丁本はお取替いたします

1990 Printed in Japan

ISBN4-526-02831-2 C3043

Document 2
Partial translation

Cover page:

Perfluorocarbon resin
"Teflon® Application Handbook"

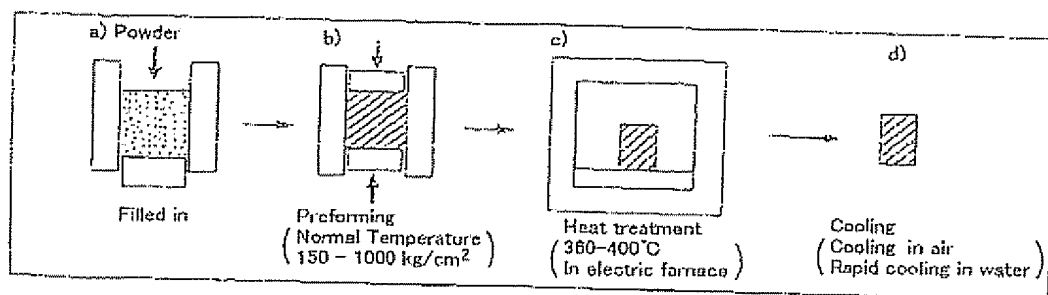
Published by
DuPont-Mitsui Fluorochemicals Co. Ltd.

Page 18, line 13-19 and the figure:

- 1) molding method of molding powder
- (1) Compression molding method: For molding of billet for material, sheet, large scale billet for curving and others

Molded by the following procedures (see the figure below)

- a) filling powder in mold
- b) compressing by press to prepare a preformed article
- c) heating in the hot wind circulated-type furnace
- d) cooling and then taking out



Back cover page:
Lower part three lines:

Perfluorocarbon resin
"Teflon® Application Handbook"
Published in June 1988

パーフルオロカーボン樹脂

デフロン® 実用ハンドブック

三井・デュポンフロロケミカル株式会社

2-2 テフロン®の成形法

2-2-1 テフロン®TFEの成形法

テフロン®TFEは熱可塑性樹脂でありその融点は、未焼成状態では約340℃、焼成された成形品では327℃である。

融点以上に温度を上げた場合は、白色不透明の状態から半透明になる。この状態ではゴム状弾性体であり、流動しない。熔融粘度は380℃で $10^{10} \sim 10^{11}$ ポイズである。

従って、通常の熱可塑性樹脂に用いられる射出成形や溶融押出し成形などが適用出来ず、金属の粉末冶金に似た特殊な成形法が用いられる。

テフロン®TFEの成形法は、基本的には、次の三工程から成る。

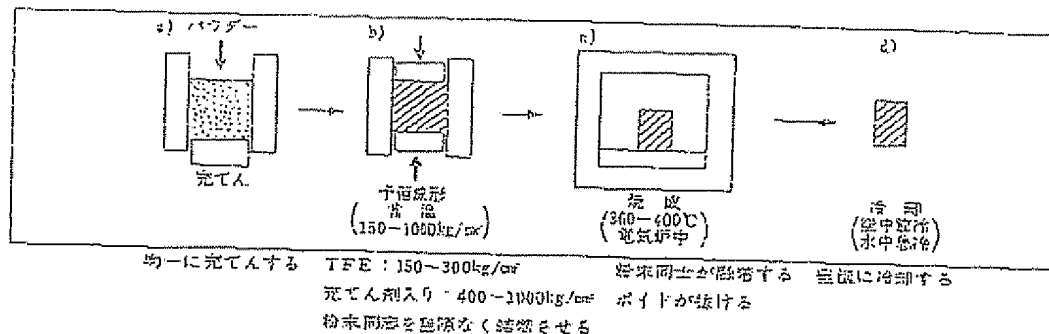
- 予備成形……原料を所定の形状に押し固め、より緻密化する。
- 焼成……予備成形物を融点以上に加熱して粒子同士を融着する。
- 冷却……結晶化度をコントロールする。

1) モールドイングパウダーの成形法

(1) 圧縮成形法：素材用ビレットやシート、切削用大型ビレット等の成形用

次の手順により成形する。(下図参照)

- 金型へ粉末を充填する。
- プレスにより圧縮し、予備成形物を作成する。
- 熱風循環炉の中で焼成する。
- 冷却して取り出す。



なお、ダイヤフラムバルブのダイヤフラムの様に密肉でやや複雑な形状の成形をする時は、焼成後金型内で圧縮しながら、加圧下で冷却するホットコイニング法を用いる。

パーフルオロカーボン樹脂

夢アロニク 実用ハンドブック

昭和63年6月発行

発行・編集

三井・デボンフロロケミカル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目2番3号（三井生命ビル7階）

電話 03 (214) 5241 (代表)

印刷・製本

田中印刷興業株式会社